


# Zur Kenntnis der Thiosulfatdoppelsalze.

---

## Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

Philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Dienstag, den 20. März 1906, Mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

**Hans Eggeling.**



Opponenten:

Herr cand. phil. Philipp Plöcker,

Herr cand. phil. Leo Theisig.

---

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1906.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Geheimrat Prof. Dr. **A. Ladenburg.**

Meinen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität während des Sommersemesters 1905 und des Wintersemesters 1095/06 ausgeführt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Geheimrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

erlaube ich mir an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Herrn Privatdocenten

Dr. J. Meyer,

dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und dessen liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung mir ebenso in Erinnerung bleiben wird wie seine Anteilnahme am Fortgang meiner Studien, erlaube ich mir auch meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ich gestatte mir ferner, Herrn

Prof. Dr. C. Hintze

für das grosse Wohlwollen, das er mir erwies, sowie für die Anregung und Förderung meiner Studien meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Ebenso sage ich den Herren

Privatdocent Dr. W. Herz

und

Dr. G. Baumann

für das Interesse, das sie mir stets erwiesen und für ihre Liebenswürdigkeit zu jeder Zeit meinen verbindlichsten Dank.

## Einleitung.

In den letzten Jahren ist neben der organischen und physikalischen Chemie auch die anorganische Chemie wieder mehr in den Vordergrund getreten, und zweifellos ist die Aufstellung der Ionentheorie durch Svante Arrhenius dabei von grösster Wirkung gewesen. Man hat sich intensiv mit dem Studium der anorganischen Salze beschäftigt, die noch heute in vieler Beziehung Rätselhaftes bieten. Allerdings ist das Verhalten und die Konstitution der einfachen Salze im allgemeinen bekannt; anders verhält es sich aber mit den Gemischen zweier oder mehrerer Salze, sowohl in festem Zustand, wie auch in Lösungen.

Die Schwierigkeit liegt dabei darin, die Doppelsalze von den Mischkrystallen zu unterscheiden.

Aus Lösungen, in denen sich isomorph krystallisierende Körper befinden, können sich in diesem Fall Krystalle bilden, deren Gehalt an den einzelnen Salzen in allen Verhältnissen wechseln kann, die also Mischkrystalle sind. Doppelsalze dagegen werden stets dieselbe prozentuale Zusammensetzung aufweisen; die bekanntesten Vertreter dieser Klasse sind wohl die Alaune. In Lösung können solche Doppelsalze auch zerfallen, indem Komplexbildung eintritt.

Liegen die Körper in festem Zustande vor, so bietet die Unterscheidung der beiden Gruppen grosse Schwierigkeiten und ich habe versucht, durch vorliegende Arbeit Material zur Entscheidung dieser Frage zu erbringen.

## Theoretischer Teil.

Von allen Salzen der anorganischen Chemie gehören die sogenannten Thiosulfate wohl zu denjenigen, welche die mannigfachsten und kompliziertesten Verbindungen miteinander bilden. Im Laufe der Jahre hat man in einer Anzahl von Untersuchungen zahlreiche Doppelsalze und Mischkrystalle von Tiosulfaten dargestellt oder dargestellt zu haben geglaubt. Indessen sind sowohl die älteren, wie auch die neueren Untersuchungen nicht ohne Widersprüche untereinander darüber, ob eine neue Verbindung ein Doppelsalz oder nur ein Mischkrystall sei.

Die Anwendung der Phasenlehre zur Entscheidung, ob man es mit Doppelsalzen oder mit Salzgemischen zu tun hat, ist bisher nur in beschränktem Masse möglich gewesen.

Sind nämlich in einem Fall Alkalithiosulfat und Schwermetallthiosulfat in Lösung, so hat man es mit einem System von 3 Componenten und zwei Phasen zu tun. Die 3 Componenten sind Alkalithiosulfat, Schwermetallhiosulfat und Wasser, die beiden Phasen Lösung und Dampf. Nach der allgemeinen Phasenregel ist die Anzahl der Freiheiten eines Systems gleich der Differenz aus der Anzahl der Componenten und der Anzahl der Phasen, vermehrt um 2, also $F = n + 2 - r$.

Sind nun Druck und Temperatur konstant, beträgt also die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems 0, so müssen 5 Phasen auftreten, neben der Lösung und dem Dampf noch 3 feste Phasen. Diese können sein: entweder Eis, ein Doppel-

salz und ein Thiosulfat, oder Eis und eiu Gemisch der beideu Thiosulfate, oder ein Gemisch der beideu Thiosulfate ueben Doppelsalz.

Wird bei konstant bleibendem Druck die Temperatur variirt, so beträgt die Anzahl der Freiheiten des Systems 1, demuach müssen dann 4 Phasen im ganzen und somit zwei feste Phasen auftreten. Man kanu also wieder eiu Gemisch der beiden Thiosulfate, oder eines Thiosulfates mit einem Doppelsalz als Bodenkörper vor sich haben. Wie hieraus hervorgeht, lässt sich also mit Hülfe der Phasenregel keine Entscheidnng treffen, ob man es mit Doppelsalzen oder Misohkrystallen zu tun hat. Auch eine Untersuchung der Zusammensetzung des Bodenkörpers uud seiner Abhängigkeit von der Konzeutration der Lösung bietet wenig Aussicht auf Erfolg, am besten gibt immer uoch die Zusammensetzung der Körper Aufschluss, die bei wahren Doppelsalzen zweifellos eine relativ einfache wird.

Der bekanuteste Vertreter der Klasse der Thiosulfate, das Natriumthiosulfat, ist schon seit dem Ende des 18. Jahrhunderts bekaunt und hat auch praktische Bedeutung gewonnen. Die Eigenschaft desselben, die Silberhalogenide aufzulösen, findet in der Photographie Verwertung, indem es dazu verwendet wird, die Platten zu „fixieren, eine Eigenschaft, von der auch der Name „Fixiersalz“ stammt. Ferner gründet sich auch eine massanalytische Methode auf die leichte Oxydierbarkeit des Natriumthiosulfates zu einem anderen Polythionat, indem es durch Jod in Natrumtetrathionat übergeführt wird.

Nebeu den Thiosulfaten der Alkalien, von denen wir die des Kaliums und Ammoniums noch genauer kennen, finden sich aber noch die der Erdalkalien, sowie die des Magnesiums, Zinks, des Nickels, Cobalts und einiger anderer Schwermetalle beschrieben. Es ist uun, wie schon erwähnt, eine charakteristische, aber weniger allgemeiu bekannte Eigeuschaft der Alkalithiosulfate, mit einigen Schwermetallen, selbst wenn diese an sich keine eigenen Thiosulfate zu bilden vermögen, Doppelsalze zu liefern. Wohl zuerst hat Rammels-

berg solche Doppelverbindungen dargestellt und jetzt finden sich in der Literatur sehr zahlreiche, derartige Salze angegeben. Besonders gross erseheint ihre Zahl bei den Doppelverbindungen des Kupfers und Silbers mit den Alkalithiosulfaten. Dabei fällt es auf, dass neben einigen Doppelsalzen von einfacher Zusammensetzuung sieh viele andere finden, deren Formel sehr compliciert erscheint, z. B.

$3\,Cu_2S_2O_3,\ 2\,Na_2S_2O_3,\ 8\,H_2O$
$5\,Cu_2S_2O_3,\ 4\,Na_2S_2O_3,\ 6\,H_2O$
$2\,Cu_2S_2O_3,\ 7\,Na_2S_2O_3,\ 12\,H_2O$
$8\,Cu_2S_2O_3,\ 2\,Na_2S_2O_3,\ 4\,NaCl,\ 8\,H_2O$
$9\,Cu_2S_2O_3,\ 5\,Na_2S_2O_3,\ 8\,NaCl,\ 12\,H_2O$
$4\,Cu_2S_2O_3,\ 3\,Na_2S_2O_3,\ 9\,NaCl$
$2\,PbS_2O_3,\ 5\,Na_2S_2O_3,\ 60\,H_2O.$

Der Gedanke liegt nahe, dass es sich wohl in vielen Fällen nicht um richtige Doppelsalze, sondern um Mischkrystalle oder auch Gemische handelt, wozu aueh weiter die Erseheinung bereehtigt, dass die von einem Autor beschriebene Verbindung von anderen nicht erhalten werden konnte und dass solche Salze meistens durch Ausfällen mit Alkohol aus den Misehungen des Metallsulfats mit dem Alkalithiosulfat oder der Lösung des Metallehlorids im Alkalithiosulfat erhalten wurden. Dabei sind Gemisehe von Doppelsalzen, und wohl auch Gemische von Doppelsalz mit Alkalithiosulfat oder der anderen Componente ausgefallen. Auch bei manehen auf andere Weise erhaltenen Verbindungen von komplizierter Formel ist wohl die Annahme von Gemischen gereehtfertigt. Die Darstellung von einigen Kupfersalzen wird so besehrieben, dass zu einer Kupfersulfatlösung Alkalithiosulfatlösung bis zur Grünfärbung oder Gelbfärbung zugesetzt wurde uud der nach längerem Stehen erhaltene Bodenkörper von gelber Farbe und krystallinischer Struktur analysiert wurde. Hierbei können sich aber auch Gemisehe von wahren, gelben Doppelsalzen bilden, ganz abgesehen von der Zersetzung, die gerade bei Kupferdoppelsalzen bei längerem Stehen leicht eintritt.

Kann man das Alkalithiosulfat mit dem Thiosulfat eines Schwermetalls zusammenbringen, wie es bei der Darstellung der Blei-Doppelsalze möglich ist, so resultieren auch Salze von einfacher Konstitution. Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn man zum Beispiel, wie auch Rosenheim und Steinhäuser[1]) schon gezeigt haben, eine Alkalithiosulfatlösung von bekanntem Gehalt auf Metallsalzlösung, etwa Kupfersulfat, von bekanntem Gehalt einwirken lässt und zwar im Verhältnis der einfachen oder mehrfachen Molekulargewichte. Man erhält dann einige, wenige Verbindungen von relativ einfacher Konstitution, die sich wohl als richtige Doppelsalze ansprechen lassen.

Die Konstitution der Thioschwefelsäure wird folgendermassen angenommen,

$$SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SH\end{matrix}$$

und wie Schwicker[2]) gezeigt hatte, lassen sich die beiden Wasserstoffatome in einem Molekül Säure durch Kalium und Natrium vertreten, sodass wir dann zwei isomere Natrium-Kaliumthiosulfate erhalten, in denen einmal das Kalium, das andere Mal das Natrium direkt an Schwefel gebunden ist, denen also die Formel:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown SK\end{matrix} \quad \text{und} \quad SO_2\begin{matrix}\diagup OK \\ \diagdown SNa\end{matrix}$$

zukommen muss.

Diese Isomerie tritt wahrscheinlich auch bei den Doppelsalzen auf, indem das Schwermetall einmal an Schwefel und einmal an Sauerstoff gebunden sein kann.

---

[1]) Z. anorg. Ch. 25. 72.

[2]) B. 22, 1733.

$$SO_2\begin{matrix}\diagup O - Cu \\ \diagdown SK\end{matrix} \quad \text{und} \quad SO_2\begin{matrix}\diagup O - K \\ \diagdown S - Cu.\end{matrix}$$

Die im Verlauf meiner Arbeit dargestellten, ammoniakhaltigen Silber-Alkalithiosulfate haben das interessante Resultat ergeben, dass hier auch Salze von gelber Farbe auftreten können, und zwar bilden sie sich bei den stärkeren Alkalien anscheinend ebenso gern, wie die weissen Salze. Es läge hier also eine Analogie mit den ebenfalls gelben Kupfersalzen vor, in denen das Kupfer ja zweifellos einwertig auftritt. Es existieren demnach von den verwandten Elementen Silber und Kupfer gelbe Alkalidoppelthiosulfate neben solchen von weisser Farbe und es wäre möglich, dass hier Isomeriefälle vorliegen, die durch die Verschiedenheit der Schwefel- und Sauerstoffbindung gegenüber den Schwermetallen hervorgerufen sind. Letztere wären dann vielleicht in folgender Weise gebunden.

$$\text{I.} \quad SO_2\begin{matrix}\diagup S - Ag \\ \diagdown O -\end{matrix} \quad \text{und} \quad SO_2\begin{matrix}\diagup S - Cu \\ \diagdown O -\end{matrix}$$

$$\text{II.} \quad SO_2\begin{matrix}\diagup O - Ag \\ \diagdown S -\end{matrix} \quad \text{und} \quad SO_2\begin{matrix}\diagup O - Cu \\ \diagdown S - .\end{matrix}$$

Alle Thiosulfate der Alkalien haben die Eigenschaft, an der Luft Feuchtigkeit anzuziehen und demgemäss leicht löslich zu sein; doch ist das Caesium- und Rubidiumthiosulfat hygroskopischer als Kaliumthiosulfat, während andererseits Lithiumthiosulfat sich leichter in Wasser löst als Natriumthiosulfat. Die Oxydationsprodukte der Thiosulfate, die Tetrathionate von Caesium, Rubidium, Kalium und Natrium können krystallisiert erhalten werden, während das Lithiumtetrathionat sehr unbeständig ist und beim Versuch, es in fester Form darzustellen sich auch im Vakuum schon in Lösung unter Schwefelabscheidung und Entwickelung von Schwefeldioxyd zersetzt. Ferner können bei den erstgenannten vier Alkalimetallen und beim Ammonium Ver-

bindungen ihrer Thiosulfate mit dem des Kupferoxyduls erhalten werden, die relativ beständig sind, während das Lithium keine solchen Verbindungen liefert. Das Lithium weicht also auch hierin von den andern Alkalimetallen ab, nicht nur in der Schwerlöslichkeit seines Carbonats, Phosphats und Fluorides, und seinem Unvermögen, Alaune zu bilden. Dagegen tritt wieder die Aehnlichkeit mit den Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems, dem Beryllium und Magnesium hervor.

Alle Alkalithiosulfate sind bei höherer Temperatur unbeständig und zersetzen sich in Sulfat und Polysulfid; wird das trockene Salz an der Luft erhitzt, so verbrennt der Schwefel des Polysulfids mit bläulicher Flamme. Die wässerige Lösung der Alkalithiosulfate wird durch Säuren unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel zersetzt, nach der Gleichung

$$R_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,RCl + SO_2 + S + H_2O.$$

Die Doppelthiosulfate verhalten sich ähnlich; lässt man Säure auf ein solches Doppelsalz einwirken, so entwickelt sich Schwefeldioxyd und es scheidet sich Schwefel ab, ausserdem das Alkali- und Schwermetallsalz der angewendeten Säure. Bei längerem Erwärmen scheidet sich auch sehr häufig das Sulfid des Schwermetalles aus. Erhitzt man ein Doppelthiosulfat unter Luftabschluss, so entweicht Schwefeldioxyd und es bilden sich noch Alkalisulfid, Metallsulfid, auch die Sulfate der Metalle.[1])

Die meisten Doppelthiosulfate sind nicht beständig, sie zersetzen sich beim Aufbewahren; nur die Silber- und Bleisalze der stärkeren Alkalien sind haltbar; ferner zersetzen sich alle Schwermetalldoppelthiosulfate beim Versuch, sie aus Wasser umzukrystallisieren, und auf dieser leichten Zersetzlichkeit beruht auch eine Methode der Ausfällung einiger Metalle aus ihren heissen Lösungen durch Thiosulfatlösung an Stelle von Schwefelwasserstoff.

---

[1]) Rammelsberg P. A. 56, 310.

In folgenden Tabellen soll eine Uebersicht über die bisher bekannten Thiosulfate gegeben werden. In Tabelle I stehen dabei die einfachen Thiosulfate mit Ausnahme des ja sehr genau bekannten Natriumthiosulfates nnd der Erdalkalithiosulfate, mit denen ich mich in meiner Arbeit nicht beschäftigt habe; in den folgenden Tabellen die Verbindungen der Alkalith'osulfate mit den Thiosulfaten der Schwer- und Leichtmetalle. Dabei habe ich die Salze von einfacher Konstitution als echte Doppelsalze, diejenigen von komplizierter Konstitution, über die anch die Ansichten der Autoren auseinander gehen, als Mischkrystalle bezeichnet.

In Dammers Handbuch sind auch die älteren Salze nicht immer vollständig angeführt.

Tabelle I.

**Einfache Thiosulfate.**

| Autor. | Thiosulfat. | Bemerkungen. |
|---|---|---|
| Döpping, A. 46, 172<br>Kessler, P.A. 74, 274<br>J. 1847/48, 357<br>Berzelius<br>Kessler l. c. | $K_2S_2O_3$ | aus Kaliumschwefelleber und Kaliumchromat<br>aus $K_2S_3$ in alkohol. Lös. durch Oxydation<br>aus $K_2SO_3$ durch Kochen mit S. |
| Rammelsberg P. A. 56,296<br>Kessler l. c.<br>Fock und Klüss B 22,3096<br>Wyrouboff Bl. soc. fr. de Min. 13,152 | $3K_2S_2O_3, H_2O$ | durch Behandeln von S in KOH mit $SO_2$ |
| Döpping l. c. | $K_2S_2O_3, H_2O$ | |
| Kessler, Döpping | $3K_2S_2O_3, 5H_2O$ | |
| Rammelsberg, P. A. 56,298 | $3(NH_4)_2S_2O_3, H_2O$ | aus $CaS_2O_3$ und $(NH_4)_2CO_3$ |
| Fock und Klüss, B. 22,3099 | $(NH_4)_2S_2O_3$ | aus $(NH_4)_2S$ u. $SO_2$ |
| Arppe, A. 96,113 | $(NH_4)_2S_2O_3$ | als Nebenprodukt bei der Darstellung von p-Nitranilin. |
| Fock und Klüss, B. 22,3099<br>Eggeling. | $Li_2S_2O_3, 3H_2O$ | aus $Li_2SO_4$ und $BaS_2O_3$<br>aus $Li_2CO_3$ und $BaS_2O_2$ |
| Eggeling. | $Rb_2S_2O_3, 2H_2O$ | aus $Rb_2CO_3$ und $BaS_2O_3$ |

| Autor | Thiosulfat | Bemerkungen |
| --- | --- | --- |
| Eggeling. | $Cs_2S_2O_3$, $2H_2O$ | a. $Cs_2CO_3$ u. $BaS_2O_3$ |
| Herschel, Rammelsberg J. 1863,192. Letts, Ch. Soc. (2) 8,424. J. 1871,54 | $MgS_2O_3$, $6H_2O$ | aus $MgSO_3$ u. S. aus $MgSO_4$ u. $BaS_2O_3$ |
| Fr. Faktor, Pharm. Post, 34,485 | $BeS_2O_3$, $11H_2O$ | aus $BeSO_4$ u. $Na_2S_2O_3$ |
| Rammelsberg, P. A. 56,62 | $ZnS_2O_3$, $xH_2O$ | aus $ZnSO_4$ u. $BaS_2O_3$ |
| Herschel Lenz, A. 40,94 | $PbS_2O_3$ | a. $Pb(NO_3)_2$, $Na_2S_2O_3$ oder aus $(CH_3CO_2)Pb$ und $CaS_2O_3$ |
| Crookes, Hebberling | $Tl_2S_2O_3$ | aus TlO-Salzen mit $Na_2S_2O_3$ |
| v. Hauer, A. W. 13,2 Abt. 443 | $(Cu_2)H_4$?, $(S_2O_3)_3$ | von Bhaduri nicht erhalten |
| Herschel, Edinb. Phil. J. 1,26 Rose, P. A. Fogh. C. r. 110,709 | $Ag_2S_2O_3$ | |
| Rammelsberg, Vortmann, B. 22 | $MnS_2O_3$ $MnS_2O_3$, $5H_2O$ | nur in Lösung erhalten |
| Berthollet, A. chim. Fordos u. Gélis, J. Pharm. 4,333 Vogel, J. prakt. Chem. 8,102 Koene, P. A. 63,245 | $FlS_2O_3$, $5H_2O$ | meistens nur im unreinen Zustande erhalten |

| Autor. | Thiosulfat. | Bemerkungen. |
|---|---|---|
| Rammelsberg, l. c. | $CoS_2O_3, 6H_2O$ | a. $CoSO_4$ u. $BaS_2O_3$ |
| Rammelsberg, | $NiS_2O_3, 6H_2O$ | |
| Fordos u. Gélis, A. chim. (3) 13,394 | $Au_2S_2O_3, 3S_2O_3, H_2O$ | |

Tabelle II.

**Verbindungen des Natriumthiosulfates mit den Thiosulfaten der Schwer- und Leichtmetalle.**

| Autor | Doppelsalz | Mischkrystalle | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| Rammelsberg, P. A. 56. | | | |
| Jochum, Inaug. Diss. Berlin, 1885. | $PbS_2O_3, 2 Na_2S_2O_3$ | $2 PbS_2O_3, 5 Na_2S_2O_3, 60 H_2O$ | durch Alkoholfällung erhalten |
| Fogh. C. r. $110_{,522, 571}$. | | $PbS_2O_3, 3 Na_2S_2O_3, 12 H_2O$ | |
| Vortmann, B. $22_{,2, 2638}$. | | | |
| Jochum l. c. | | $2 Tl_2S_2O_3, 3 Na_2S_2O_3, 8 H_2O$ | |
| Werther. | | $2 Tl_2S_2O_3, 3 Na_2S_2O_3, 10 H_2O$ | |
| Vortmann. | | $Tl_2S_2O_3, 2 Na_2S_2O_3, 8 H_2O$ | |
| Vortmann M. $9_{,165}$. | | $3 Cu_2S_2O_3, 2 Na_2S_2O_3, 8 H_2O$ | |
| Jochum. | | $5 Cu_2S_2O_3, 4 Na_2S_2O_3 6 H_2O$ | |
| Vortmann. | $Cu_2S_2O_3, 2 Na_2S_2O_3, 2 H_2O$ | | |
| Lenz, A. $40_{,99}$. | | | |
| Rammelsberg. | $Cu_2S_2O_3, 3 Na_2S_2O_3, 3 H_2O$ | | |
| Jochum, Vortmann. | | | |

| Autor | Doppelsalz | Mischkrystalle | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| Jochum. | | $2Cu_2S_2O_3, 7Na_2S_2O_3, 12H_2O$ | |
| Vortmann. | | $Cu_2S_2O_3, 4Na_2S_2O_3, 6H_2O$ | |
| Jochum. | | $2Cu_2S_2O_3, Na_2S_2O_3, 2NaCl$ | |
| Siewert. | | $3Cu_2S_2O_3, Na_2S_2O_3, 4NaCl 8H_2O$ | |
| Jochum, | | $5Cu_2S_2O_3, 3Na_2S_2O_3, 2Na_2SO_4, H_2O$ | |
| Lenz, Siewert, Kessel. | | $Cu_2S_2O_3, Na_2S_2O_3, CuS, 4H_2O$ | |
| | | $9Cu_2S_2O_3, 5Na_2S_2O_3, 8NaCl, 12H_2O$ | |
| Bhaduri, Z. anorg. Ch. 17,,1. | | $7Cu_2S_2O_3, 5Na_2S_2O_3, 16NaCl, H_2O$ | |
| | $Cu_2S_2O_3, Na_2S_2O_3, 2^1/_2H_2O$ | $4Cu_2S_2O_3 3Na_2S_2O_3, 9NaCl, H_2O$ | |
| Herschel, Lenz. | $Ag_2S_2O_3, Na_2S_2O_3, H_2O$ | | auch von Rosenheim u. |
| Fogh. | $Ag_2S_2O_3, 2Na_2S_2O_3, 2H_2O$ — | | Steinhäuser erhalten |
| Rosenheim u. Steinhäuser. Z. anog. Ch. 25,,72. | $Ag_2S_2O_3, Na_2S_2O_3$ | | |
| Cohen. | | $(AgS_2O_3Na)Na_2S_2O_3$ | |

| Autor | Doppelsalz | Mischkrystalle | Bemerkungen |
| --- | --- | --- | --- |
| Herschel, Rammelsberg. | $HgS_2O_3, Na_2S_2O_3$? | | nicht krystallisiert erhalten |
| Jochum. | | $2Na_2S_2O_3, Mn_2S_2O_3, 16H_2O$ | Durch Alkoholfällung nach Jochum stahlblau, nach Vortmann rosa. |
| Jochum. | | $2CoS_2O_3, 5Na_2S_2O_3, 25H_2O$ | von Vortmann nicht erhalten |
| Vortmann. | | $CoS_2O_3, 3Na_2S_2O_3, 15H_2O$ | nicht krystallisiert erhalten |
| Jochum. | | $2NiS_2O_3, 5Na_2S_2O_3, 25H_2O$<br>$NiS_2O_3, 4NH_3, 6H_2O$ | } von Vortmann nicht erhalten |
| Vortmann. | | $NiS_2O_3, 6NH_3, 3H_2O$ | |
| Fordos u. Gélis.<br>Jochum. | | $3Na_2S_2O_3, Au_2S_2O_3, H_2O$ | durch Alkoholfällung; nach Jochum anders zusammengesetzt |
| Schottlaender A. $140_{,900}$. | | $3Na_2S_2O_3, PtS_2O_3, 10H_2O$ | durch Alkoholfällung |
| Otto Hauser, Z. anorg. Ch. $35_{,1}$. | $3Na_2S_2O_3, Bi_2(S_2O_3)_3$ | | orangegelb. |

Tabelle III.

**Verbindungen des Kaliumthiosulfates mit den Thiosulfaten der Schwer- und Leichtmetalle.**

| Autor | Doppelsalz | Mischkrystalle | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| Rammelsberg, P.A. $56_{,304}$. $94_{,572}$. | $MgS_2O_3, K_2S_2O_3, 6H_2O$ | | |
| Rosenheim, Z. anorg. Chm. $41_{,238}$. | $2K_2S_2O_3, Zn S_2O_3, H_2O$ | | |
| Rammelsberg l. c. | $PbS_2O_3, K_2S_2O_3, 2H_2O$ | | |
| Rammelsberg l. c. | $Cu_2S_2O_3, K_2S_2O_3, 2H_2O$<br>$Cu_2S_2O_3, 3K_2S_2O_3, 3H_2O$ | | |
| Rosenheim u. Steinhäuser. | $Cu_2S_2O_3, K_2S_2O_3, 1^1/_2 H_2O$<br>$Cu_2S_2O_3, 2K_2S_2O_3, 2H_2O$ | | |
| Muthmann u. Stützel. B. $31_{,1732}$. | $Cu_2S_2O_2, 2K_2S_2O_3, 4H_2O$ | | |

| Autor | Doppelsalz | Mischkrystalle | Bemerkungen |
| --- | --- | --- | --- |
| Herschel. Rosenheim u. | $Ag_2S_2O_3, K_2S_2O_3, H_2O$ | | |
| Steinhäuser. Z. anorg. | $Ag_2S_2O_3, 3K_2S_2O_3, 2H_2O$ | | |
| Chm. 25,72. | $3Ag_2S_2O_3, 5K_2S_2O_3$ | | |
| Schwicker. | $Ag_2S_2O_3, K_2S_2O_3, NH_3$ | | |
| Eggeling. | $5K_2S_2O_3, 3Ag_2S_2O_3, NH_3$ | | |
| Rammelsberg, l. c. Herschel, Kirchhoff. | $3HgS_2O_3, 5K_2S_2O_3$ | | |
| Otto Hauser, Z. anorg. Chem. 35,4. | $Bi_2(S_2O_3)_3, 3K_2S_2O_3, H_2O$ | | gelb. |

Tabelle IV.

**Verbindungen des Ammoniumthiosulfates mit den Thiosulfaten der Schwer- und Leichtmetalle.**

| Autor | Doppelsalz | Mischkrystalle | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| Kessler, P. A. $74_{283}$. I., 1847/48. $_{368}$ | $MgS_2O_3, (NH_4)_2S_2O_3, 6\,H_2O$ | | |
| Rosenheim Z. anorg. Ch. 41. | $ZnS_2O_3, (NH_4)_2S_2O_3, H_2O$ | | |
| Rammelsberg l. c. | $PbS_2O_3, 2\,(NH_4)_2S_2O_3, 3\,H_2O$ | | |
| Rosenheim u. Steinhäuser. Z. anorg. Ch. $25_{,103}$. | $Cu_2S_2O_3, (NH_4)_2S_2O_3, 1^1/^2H_2O$<br>$Cu_2S_2O_3, 2(NH_4)_2S_2O_3, 1^1/_2H_2O$ | | |
| Herschel. | $Ag_2S_2O_3, (NH_4)_2S_2O_3$ | | |
| Kirchhoff. Rammelsberg. | | $Hg_2S_2O_3, 4(NH_4)_2S_2O_3, 2\,H_2O$ | aus der Lösung von $HgO$ in $(NH_4)_2S_2O_3$ durch Fällen mit Alkohol als leicht zersetzlicher Körper erhalten. |
| Rosenheim. | $Co_2(S_2O_3)_2, 3(NH_4)_2S_2O_3, 6H_2O$ | | Ein analoges Nickelsalz konnte nicht erhalten werden. |

## Tabelle V.

**Verbindungen des Lithiumthiosulfats mit den Thiosulfaten einiger Schwermetalle**

| Autor | Doppelsalze | Misch-krystalle | Be-merkungen |
|---|---|---|---|
| Eggeling | $Li_2S_2O_3$, $Ag_2S_2O_3$, $H_2O$ | | |
| Eggeling | $Li_2S_2O_3$, $PbS_2O_3$ | | |
| | Lithium-Cuprothiosulfate nicht existenzfähig | | |

## Tabelle VI.

**Verbindungen des Rubidiumthiosulfates mit den Thiosulfaten einiger Schwer- und Leichtmetalle.**

| Autor | Doppelsalze | Misch-krystalle | Be-merkungen |
|---|---|---|---|
| Eggeling | $Rb_2S_2O_3$, $Cu_2S_2O_3$, $2H_2O$ | | gelb |
| | $2Rb_2S_2O_3$, $Cu_2S_2O_3$, $2H_2O$ | | gelb |
| | $3Rb_2S_2O_3$, $Cu_2S_2O_3$, $2H_2O$ | | weiss |
| Eggeling | $2Rb_2S_2O_3$, $Ag_2S_2O_3$, $3H_2O$ | | |
| Eggeling | $Rb_2S_2O_3$, $Ag_2S_2O_3$, $NH_3$ | | weiss |
| | $3Rb_2S_2O_3$, $4Ag_2S_2O_3$, $NH_3$ | | gelb |
| Eggeling | $2Rb_2S_2O_3$, $PbS_2O_3$, $2H_2O$ | | |
| Otto Hauser l. c. | $3Rb_2S_2O_3$, $Bi_2(S_2O_3)_3$, $2H_2O$ | | braun |
| | $3Rb_2S_2O_3$, $Bi_2(S_2O_3)_3$ | | |
| | $3Rb_2S_2O_3$, $Bi_2(S_2O_3)_3H_2O$ | | gelb |
| | $3Rb_2S_2O_3$, $Bi_2(S_2O_3)_3$ | | |
| Eggeling, | $Rb_2S_2O_3$, $MgS_2O_3$, $6H_2O$ | | |

## Tabelle VII.

**Verbindungen des Caesiumthiosulfats mit den Thiosulfaten einiger Schwer- und Leichtmetalle.**

| Autor. | Doppelsalze. | Mischkrystalle. | Bemerkungen. |
|---|---|---|---|
| Eggeling, | $Cs_2S_2O_3$, $Cu_2S_2O_3$, $2H_2O$ | | gelb |
| Eggeling, | $2Cs_2S_2O_3$, $Ag_2S_2O_3$, $3H_2O$ | | |
| | Cs-Ag-$NH_3$ Thiosulfate | | nicht rein erhalten |
| | $Cs_2S_2O_3$, $PbS_2O_3$, $2H_2O$ | | |
| Eggeling, | $2Cs_2S_2O_3$, $PbS_2O_3$, $3H_3O$ | | |
| Otto Hauser l. c. | $3Cs_2S_2O_3$, $Bi_2(S_2O_3)_3$ | | gelb |
| Eggeling, | $Cs_2S_2O_3$, $MgS_2O_3$, $6H_2O$ | | |

## Experimenteller Teil.

I.

### Darstellung des Lithiumthiosulfats und einiger Doppelsalze.

Das Lithiumthiosulfat wurde von Fock und Klüss[1]) dargestellt durch Umsetzung von Baryumthiosulfat und Lithiumsulfat. Statt des letzteren wurde von mir das billigere Lithiumcarbonat angewendet. 50 gr. $Li_2CO_3$ und 180 gr. $BaS_2O_3$ wurden auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren einen Tag lang mit Wasser erwärmt; dabei setzen sich die Salze um nach der Gleichung

$$Li_2CO_3 + BaS_2O_3 = Li_2S_2O_3 + BaCO_3$$

Als die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit weder Reaktion auf $CO_2$ noch auf Ba gab, wurde vom Rückstand abfiltriert und dieser noch mehre Male mit warmem Wasser ausgelaugt. Die Lösung des Lithiumthiosulfats sollte nach Fock und Klüss eine gelbgrüne Farbe haben, was jedoch wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass sie kein reines Lithiumsalz in Händen hatten, denn bei dem von mir verwendeten Material blieb die Lösung völlig farblos. Diese wurde zunächst auf dem Wasserbade eingeengt und dann in den Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Als sich nach mehrtägigem Stehen noch keine Krystalle abschieden, wurde als wasserentziehendes Mittel statt der Schwefelsäure Phosphorpentoxyd benutzt.

---

[1]) B. $22_{,3099}$.

Die Lösung, die schon dickflüssig und ölig war, ist äusserst schwer zur Krystallisation zu bringen, denn es dauerte auch jetzt noch längere Zeit, bis die Krystallabscheidung begann. Die Krystalle wurden abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepresst und kurze Zeit im Exsiccator über Chlorcalcium stehen gelassen.

Die erste Analyse, bei der die Substanz im Platintiegel einige Male mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und dann geglüht wurde, ergab folgendes Resultat.

0,2785 g. Substanz ergaben:
0,1701 gr. $Li_2 SO_4$

| Berechnet für: | Gefunden: |
| --- | --- |
| $Li_2 S_2 O_3$, 3 $H_2O$ | |
| Li% = 7,8. | 7,8. |

In einer zweiten Analyse wurde die Substanz durch mehrstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr mit konzentrierter Salpetersäure auf 150—160° oxydiert.

Nach dem Eindampfen der erhaltenen Lösung mit cc. HCl wurde der Schwefel als $BaSO_4$ und Lithium wieder als $Li_2 SO_4$ bestimmt.

0,4832 gr. Substanz gaben:
0,2466 gr. $BaSO_4$
0,2900 gr. $Li_2SO_4$.

| Berechnet für: | Gefunden: |
| --- | --- |
| $Li_2 S_2 O_3$, 3 $H_2O$ | |
| Li% = 7,8 | 7,66 |
| S% = 35,58 | 35,42. |

Um festzustellen, ob sich das Lithiumsalz zur Titration eignet, wurden 0,92 19 gr. $Li_2 S_2 O_3$, 3 $H_2O$ zu 50 cc. gelöst und mit Jodlösung titriert.

Es wurden verbraucht von 10 cc. Thiosulfatlösung x—normal

9,6 cc.
9,6 „
9,6 „ } J-Lösung 0,1067 normal.
9,6 „
9,55 „

Die $Li_2S_2O_3$-Lösung ist also

$$\frac{9{,}6 \cdot 0{,}1067}{10} = 0{,}1024 \text{ normal.}$$

Hieraus berechnet sich der Lithiumgehalt des angewendeten Thiosulfats zu

7,81%.

Lithiumthiosulfat reagiert also mit Jod ganz ebenso wie dasNatriumsalz, nämlich nach der Gleichung

$$2Li_2S_2O_3 + 2J = 2LiJ + Li_2S_4O_6$$

Das Lithiumthiosulfat ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft; bei längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure gibt es Krystallwasser ab.

0,8624 gr. des Salzes, das nach einigem Stehen über $H_2SO_4$ 8,08% Li enthielt, wie die Gewichtsanalyse ergab, wurden wieder zu 50 cc. gelöst und mit Jodlösung titriert.

10 cc. Thiosulfatlösung brauchten

$$\left.\begin{array}{l}9{,}4\\9{,}35\\9{,}375\\9{,}35\\9{,}3\end{array}\right\} \text{cc. J-Lösung 0,1067 normal.}$$

Die Thiosulfatlösung ist demnach $\frac{9{,}35 \ . \ 0{,}1067}{10} = 0{,}09976$ normal, das Salz enthält, wie sich hieraus berechnet, 8,14% Li, in guter Uebereinstimmung mit dem gewichtsanalytisch gefundenen Werte.

Das Lithiumthiosulfat wird, wie alle Thiosulfate, durch Säuren zersetzt, und zwar unter Abscheidung von Schwefel und Entweichen von Schwefeldioxyd.

Es wurde dann versucht, das Lithiumtetrathionat darzustellen. Eine konzentrierte Thiosulfatlösung wurde solange mit Jod versetzt, bis keine Entfärbung mehr auftrat. Das Jod wurde sehr leicht und schnell gelöst. Es trat jedoch schon bald in der Kälte eine Trübung ein, die trotz mehrmaligen Filtrierens immer stärker wurde, und bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich Schwefel in

grossen Mengen ab, während Schwefeldioxyd entwich; das Tetrathionat hatte sich also glatt zersetzt. Zwei andere Versuche, bei denen Erwärmen vermieden wurde, ergaben gleichfalls negative Resnltate, obwohl die Lösungen im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure krystallisieren sollten. Beide Male schied sich wieder Schwefel ab und Schwefeldioxyd entwich.

Im Gegensatz zum Natriumsalz ist also das Lithinmtetrathionat ein äusserst leicht zersetzlicher Körper, sodass das Lithium sich auch hierin von dem ihm am nächsten stehenden Alkalimetall unterscheidet.

---

## Lithium-Kupferthiosulfate.

Es wurde nnn der Versuch gemacht, Verbindungen des Lithiumthiosulfats mit dem Knpferoxydulthiosulfat darzustellen.

Das Natriumthiosulfat liefert mit Kupfersalzen mehrere Doppelverbindungen von gelber oder weisser Farbe. Analog zeigt zwar eine Lithinmthiosulfatlösung anch die Eigenschaft, hinzngefügte Kupferthiosulfatlösung in der Farbe zu verändern, nnd zwar wird beim Hinzufügen der Knpferlösung diese znerst entfärbt, beim Zusatz von mehr $CuSO_4$ gelb und schliesslich grün, doch sind die vermutlich entstandenen Doppelverbindungen nicht beständig und nicht in fester Form zu erhalten.

Eine titrierte Lithiumthiosnlfatlösung wurde in drei Portionen mit Knpferthiosulfatlösung von bekanntem Gehalt versetzt. Die Lösnngen waren in Stöpselflaschen enthalten nnd es war Sorgc getragen, dass diese möglichst voll waren, um eine Oxydation durch den Luftsauerstoff auszuschliessen. In der ersten Flasche befand sich eine Lösung im Verhältnis von 1 Mol. $Li_2S_2O_3$ : 1 Mol. $CuSO_4$, in der zweiten eine solche von 2 Mol. $Li_2S_2O_3$ : 1 Mol. $CuSO_4$, in der dritten endlich eine Mischung von 3 Mol. $Li_2S_2O_3$ und 1 Mol. $CuSO_4$.

Die Lösnng in Flasche III blieb farblos, die Lösung in Flasche II war gelb, in Flasche I grün.

Nach einigem Stehen hatte sich in allen drei Flaschen schwarzes Schwefelkupfer abgeschieden, in Flasche I war

ausserdem die Farbe der Lösung von grün in gelb nmgeschlagen. Die Doppelverbindnng des Lithiums hatte sich also in der Kälte schon in derselben Weise zersetzt, wie die Doppelverbindungen der anderen Thiosulfate sonst beim Erwärmen unter Bildnng des Schwermetallsulfids, der Metallsulfate und von Schwefeldioxyd, das am Gernch erkannt werden konnte.

Da dieser Versnch zu keinem Resnltat geführt hatte, wurde jetzt statt des Knpfersulfats Knpferjodür angewendet, um sofort mit einwertigem Kupfer zu arbeiten. Frisch dargestelltes Knpferjodür wurde in eine konzentrierte Lithinmthiosulfatlösung eingetragen, bis sich nichts mehr löste, vom überschüssigen Knpferjodür abfiltriert und die Lösnng im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure konzentriert. Jedoch schieden sich auch hier nur Zersetzungsprodukte ab; ein Kupferdoppelthiosulfat konnte auch auf diesem Wege nicht erhalten werden.

Diese Zersetzlichkeit der Kupferdoppelsalze, erscheint um so merkwürdiger, als mit Silber eine relativ stabile Verbindung hergestellt werden konnte.

---

### Lithiumsilberthiosulfat.

Nach einigen missglückten Versuchen ist es mir gelungen, ein Lithiumsilberthiosulfat darznstellen. Zu diesem Zwecke wurde frisch gefälltes Chlorsilber in eine ziemlich konzentrierte Lösung von $Li_2 S_2 O_3$ eingetragen und unter Umschütteln aufgelöst. Das Lithinmthiosulfat verhält sich dabei ganz ebenso wie das Natriumthiosulfat, indem es $Ag Cl$ schon in der Kälte sehr leicht und schnell auflöst, ein Erwärmen ist sogar zu vermeiden, weil dabei Zersetzung eintritt. Als sich nichts mehr auflösen wollte, wurde vom überschüssigen Chlorsilber abfiltriert und eine bald daraut eintretende Trübung der Lösung durch Filtrieren beseitigt. Diese Trübnng leitete bei den ersten Versuchen eine Zersetzung ein, denn als sie nicht sofort beseitigt wurde, färbte sich die Lösung immer dunkler und schliesslich schied sich Schwefelsilber ab. Es

ist möglich, dass eine Spur von $SO_2$ genügt um die Zersetzung einzuleiten, indem unter Bildung saurer Lithiumsulfite immer mehr Schwefeldioxyd aus dem Thiosulfat frei wird. Eine andere Möglichkeit wäre es auch, dass die Kohlensäure der Luft die Zersetzung bewirkt.

Bei dem letzten Versuch jedoch blieb die Lösung völlig klar, und wurde in einer flachen Schale in einen Vakuum-Exsiccator zum Auskrystallisieren über cc. Schwefelsäure gestellt. Da es scheint, als ob das direkte Tageslicht die Zersetzung des Lithiumsilberthiosulfates beschleunigt, wurde ein Exsiccator aus braunem Glase verwendet. Nach einigen Tagen begannen sich grosse, tafelförmige Krystalle abzuscheiden, die abgesaugt, zwischen Filtrierpapier getrocknet, und bald analysiert wurden.

0,2292 gr. Substanz gaben:
0,1385 gr. AgCl
0,0550 gr. $Li_2SO_4$

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $Ag_2S_2O_3$, $Li_2S_2O_3$, $H_2O$ | |
| Ag % = 45,72 | 45,49 |
| Li % = 2,98 | 3,06 |

Nach dieser einfachen Formel und nach der Krystallform des Salzes, die ganz verschieden von der seiner Komponenten ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass hier ein echtes Doppelsalz vorliegt. Die Mutterlauge, die schon im Krystallisiergefäss etwas dunkel gefärbt war, zersetzte sich rasch unter Abscheidung von Schwefelsilber.

Das Lithiumthiosulfat erinnert in der leichten Zersetzlichkeit seines Silbersalzes in Lösung sehr an das Natriumthiosulfat. Die gebrauchten Fixirbäder, die ja Natrium-

[1]) Vergl. auch Roscoe-Schorlemmer, 1877, Bd. I, S. 299, wo zuerst die Formel der Säure $SO_2<^{OH}_{SH}$, und des Na-Ag-Salzes $SO_2<^{ONa}_{SAg}$, $^1/_2\,H_2O$ angegeben ist; ferner Spring, Ber. 7, 1157.

Silbersalze enthalten, scheiden im Lichte an den Glaswänden sehr rasch schwarzes Schwefelsilber ab. In festem Zustande ist das Lithiumsilbersalz etwas beständiger, doch schwärzt es sich am Licht auch. Im Dunklen aufbewahrt, hält es sich länger und zerfällt auch trotz der Schwarzfärbung nicht, sondern behält seine Krystallform bei.

Das Doppelsalz ist hygroskopisch, wird durch Kochen mit Wasser und durch Säuren in der Kälte zersetzt. Von dem Versuch, ammoniakhaltige Silbersalze darzustellen, wie sie bei Kalium, Rubidium und Caesium erhalten werden können, wurde abgesehen, da Schwicker[1]) schon beim Natrium keinen Erfolg bei diesbezüglichen Versuchen hatte.

### Lithium-Bleithiosulfat.

Auf ähnliche Weise wie das Silbersalz, wurde auch ein Bleidoppelsalz dargestellt. Zunächst wurde das Bleithiosulfat selbst gewonnen, indem eine konzentrierte Natriumthiosulfatlösung tropfenweise zu einer Lösung von Bleinitrat zugegeben wurde; das Bleithiosulfat fällt dabei als schwerer, weisser Körper nieder. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es durchaus haltbar und luftbeständig. Um das Lithiumbleithiosulfat darzustellen, wurde nun zu einer konzentrierten Lithiumthiosulfatlösung Bleithiosulfat in geringem Ueberschuss zugesetzt; letzteres löst sich schon in der Kälte beim Umschütteln leicht auf; nach dem Filtrieren wurde die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure eingeengt, wobei sich Bleisulfid und ein weisser Körper in sehr feiner Verteilung abschied. Durch fortgesetztes Filtrieren wurde jedoch die Lösung klar erhalten. Im dunkeln Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure schieden sich nach einiger Zeit strahlige Krystalle ab. Sie wurden bald von der Mutterlauge getrennt, da in dieser schon wieder eine schnell zunehmende weisse Trübung, anscheinend durch Bleithiosulfat hervorgerufen, auftrat. Die Krystalle

[1]) Berl. Ber. 22, 1733.

wnrden durch Abpressen von der anhaftenden Flüssigkeit befreit nnd, nach der Oxydation durch cc. Salpetersäure im Bombenrohr, analysiert.

0,2294 gr. Snbstanz gaben:
0,1226 gr. $PbSO_4$
0,0857 gr. $Li_2SO_4$
0,4036 gr. Substanz ergaben:
1,2730 gr. $PbSO_4$
0,1483 gr. $Li_2SO$

| Berechnet für: $Li_2S_2O_3$, $PbS_2O_3$ | Gefunden: | |
|---|---|---|
| Pb % = 36,21 | 36,5 | |
| Li % = 4,92 | 4,77 | 4,69 |
| S % = 33,67 | 33,37 | |

Wahrscheinlich liegt also auch hier, wie die einfache Formel zeigt, ein echtes Doppelsalz vor.

Das Lithiumbleithiosulfat zieht sehr energisch Wasser an und zersetzt sich, namentlich in feuchtem Znstande sehr rasch unter Abscheidung von Bleisulfid. Ans der Mutterlange dieses Doppelsalzes schieden sich noch Krystalle von anderem Habitus ab, die aber nicht rein, sondern mit Bleithiosnlfat und Bleisulfid vermengt waren und ansserdem an der Lnft fast ansgenblicklich zerflossen, sodass eine Analyse nicht ansgeführt werden konnte.

---

II.

A.

## Darstellung des Rubidiumthiosulfates und seiner Doppelsalze mit einigen Schwer- und Leichtmetallthiosulfaten.

Das Rubidiumthiosulfat wurde gewonnen durch Behandeln von Rnbidiumkarbonat mit Baryumthiosnlfat; es erfolgt dabei wieder Umsetzung nach der Gleichnng:

$$Rb_2CO_3 + BaS_2O_3 = Rb_2S_2O_3 + BaCO_3$$

3*

50 gr. $Rb_2CO_3$ wurden mit einem Ueberschuss von Baryumthiosulfat (62 gr.) vermischt und einen Tag lang mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung war eigentümlicherweise rosa gefärbt, was wohl auf eine Verunreinigung des Rubidiumkarbonats zurückzuführen ist. Es wurde dann von dem gebildeten Baryumkarbonat abfiltriert, der Rückstand mehrere Male mit warmem Wasser ausgelaugt und das Filtrat dann vorsichtig zunächst auf dem Wasserbade eingeengt. Dabei schied sich ein feinverteilter, weisser Niederschlag ab, während gleichzeitig die rosa Farbe der Lösung verschwand. Als diese auf etwa ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingedampft war, wurde sie weiter im Exsikkator über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd konzentriert. Das Rubidiumthiosulfat ist noch leichter löslich als das unterschwefligsaure Lithium; erst nach tagelangem Stehen begann es sich als weisser Körper aus der Lösung abzuscheiden. Es war, obwohl die Darstellung noch zweimal wiederholt wurde, nicht möglich, das Rubidiumthiosulfat in deutlich krystallisiertem Zustande zu erhalten. Es wurde abgesaugt, mit sehr wenig Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet. Die Analysenresultate stimmen auf die Formel:

$$Rb_2S_2O_3, 2\,H_2O.$$

0,2370 gr. Substanz ergaben: 0,1993 gr. $Rb_2SO_4$
0,5121 gr. „ „ 0,7579 gr. $BaSO_4$
0,4306 gr. $Rb_2SO_4$
0,4724 gr. „ „ 0,6964 gr. $BaSO_4$
0,3963 gr. $Rb_2SO_4$

Für $Rb_2S_2O_3, 2\,H_2O$ sind berechnet:
53,56 $^0/_0$ Rb 20,11 $^0/_0$ S

Gefunden:

53,82 $^0/_0$ Rb
53,81 $^0/_0$ „ 20,32 $^0/_0$ S
53,69 $^0/_0$ „ 20,24 $^0/_0$ „

Es wurden ferner 2 titrimetrische Bestimmungen vorgenommen, um den Prozentgehalt an Rubidium zu ermitteln.

Es wurden 1,5945 gr. nnd 1,6842 gr. zn je 50 cc. gelöst.

| Von Lösung I verbranchten 10 ccm. | | Von Lösung II verbranchten 10 ccm. | |
|---|---|---|---|
| 9,9 | ccm. J-Lösnng 0,1041 normal. | 10,4 | ccm. J-Lösung 0,1041 normal. |
| 9,8 | | 10,35 | |
| 9,825 | | 10,4 | |
| 9,8 | | 10,4 | |
| 9,775 | | 10,375 | |

Die Thiosulfatlösungen sind demnach

$$\frac{9{,}82 \cdot 0{,}1041}{10} = 0{,}1024 \text{ n bezw.}$$

$\frac{10{,}4 \cdot 0{,}1041}{10} = 0{,}1083$ n, woraus sich der Prozentgehalt an Rb berechnet anf

54,87 % und 54,9 %.

Durch Gewichtsanalyse waren gefunden 54,89 % und 54,71 %. Das Rubidiumthiosnlfat ist noch hygroskopischer als das Lithiumthiosulfat und zeigt die üblichen Eigenschaften der Thiosulfate.

---

## Rnbidiumtetrathionat.

Zu einer konzentrierten Lösung von Rubidiumthiosulfat wurde in kleinen Portionen frisch snblimiertes Jod hinzugegeben und in der Kälte unter Umschütteln gelöst. Das Lösen nimmt anfangs geraume Zeit in Anspruch, während das Lithiumthiosulfat sehr schnell Jod absorbiert. Hat sich aber erst neben Tetrathionat etwas Jodrubidium gebildet, so geht das Auflösen schneller vor sich. Als bereits Jod im Ueberschuss vorhanden war, wie aus dem Auftreten der brannen Farbe in der Lösung hervorging, wurde noch ein Tropfen Thiosulfatlösung zur Entfärbnng hinzugefügt, und die Lösung in einer Krystallisierschale in den Exsiccator gestellt. Nach ziemlich kurzer Zeit schieden sich schöne, säulenförmige Krystalle von Rubidinmtetrathionat aus, die abfiltriert nnd getrocknet wurden. Sie sind nicht hygroskopisch und

ziemlich beständig, erst nach langer Zeit färbten sie sich an der Oberfläche unter Schwefelabscheidung gelb.

Die Analyse ergab folgendes Resultat.

0,2229 gr. Substanz gaben
0,1499 gr. $Rb_2SO_4$

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $Rb_2S_4O_6$ | |
| Rb % = 43,24 | 43,04 |

Es wurde ferner das Molekulargewicht des Tetrathionates auf kryoskopischem Wege festgestellt.

| Wassermenge. | Substanz. | Depression. | M. |
|---|---|---|---|
| 15 ccm. | 0,2508 | 0,219 | 141 |
| 20 ccm. | 0,5016 | 0,325 | 142,5 |
| 25 ccm. | 0,7525 | 0,402 | 138,5 |
| 30 ccm. | 1,0033 | 0,459 | 135 |

Da das Molekulargewicht des Rubidiumtetrathionates 394 ist, so geht aus dieser Bestimmung hervor, dass es in wässriger Lösung fast völlig in $2Rb^{\cdot}$ und $S_4O_6''$ dissociiert ist, da $\frac{394}{3} = 131{,}3$ ist.

Die Tetrathionsäure scheint demnach eine relativ starke Säure zu sein.

---

## Rubidiumkupferthiosulfate.

Das Rubidiumthiosulfat ist imstande mit Kupfer Doppelsalze zu liefern, die allerdings wenig beständig sind. Sie wurden gewonnen durch Zusatz von Kupfersulfatlösung zu Rubidiumthiosulfatlösung. Wie bei dem Versuch, Lithiumkupferthiosulfate darzustellen, wurde auch hier so verfahren, dass zu einer Rubidiumthiosulfatlösung, die sich in Stöpselflaschen befand und deren Konzentration bekannt war, aus einer Bürette Kupfersulfatlösung zugelassen wurde, und zwar so, dass sich in Flasche I eine Mischung der Salze im Verhältnis von

1 Mol. $Cu\ SO_4$:
1 Mol. $Rb_2S_2O_3$

in Flasche II eine solche im Verhältnis von

1 Mol. $Cu\ SO_4$:
2 Mol. $Rb_2S_2O_3$

während sie in Flasche III das Verhältnis von

3 Mol. $Rb_2S_2O_3$:
1 Mol. $Cu\ SO_4$

zeigte. Dabei traten ganz analoge Farbenänderungen auf, wie sie schon beim Lithiumthiosulfat beobachtet worden waren. In Flasche I war die blaue Farbe der Kupferlösung in grün verwandelt, in Flasche II war die Lösung gelb und in Flasche III ganz farblos. In den letzteren fiel nach kurzer Zeit ein weisses Salz in federförmigen Krystallen aus, während die Lösung schwach gelb wurde. In den beiden anderen Flaschen schieden sich nach einiger Zeit gelbe, krystallinische Körper ab, die sich bei mehrmaligem Umschütteln rasch vermehrten. Die Salze wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die gelben waren nicht stabil, dasjenige, welches mehr Kupfer enthielt, zersetzte sich noch rascher als das andere, das weisse Salz dagegen war haltbar. Beim Versuch, sie in Wasser durch Erwärmen zn lösen und umzukrystallisieren, zersetzten sie sich unter Bildung von Schwefelkupfer.

Zur Analyse wurden alle drei Salze zunächst wieder mit cc. Salpetersäure im Bombenrohr auf 150—160° erhitzt. Dieses Verfahren wurde überhaupt bei allen Analysen eingeschlagen, wenn nicht eine einfache Alkalibestimmung gemacht wurde, bei der das Thiosulfat durch Schwefelsäure bald in das Sulfat übergeführt werden konnte.

Die Analyse des Salzes aus Flasche I ergab:

0,3052 gr. Substanz lieferten:
0,0850 gr. $Cu_2S$
0,4992 gr. $BaSO_4$
0,1449 gr. $Rb_2SO_4$

0,3765 gr. Substanz lieferten:
0,1040 gr. $Cu_2S$
0,6246 gr. $BaSO_4$
0,1814 gr. $Rb_2SO_4$

| Berechnet für die Formel: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $Rb_2S_2O_3$, $Cu_2S_2O_3$, $2H_2O$ | I. | II. |
| Cu % = 22,79 | 22,24 | 22,06 |
| S % = 22,98 | 22,46 | 22,78 |
| Rb % = 30,6 | 30,38 | 30,83 |

Analyse des Salzes aus Flasche II

0,2986 gr. Substanz gaben
0,0557 gr. $Cu_2S$
0,5004 gr. $BaSO_4$
0,1864 gr. $Rb_2SO_4$

0,3245 gr. Substanz gaben:
0,9610 gr. $Cu_2S$
0,5431 gr. $BaSO_4$
0,2040 gr. $Rb_2SO_4$

| Berechnet für die Formel: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $2Rb_2S_2O_3$, $Cu_2S_2O_3$, $2H_2O$ | I. | II. |
| Cu % = 15,12 | 14,9 | 15,36 |
| S % = 22,87 | 23,01 | 22,98 |
| Rb % = 40,61 | 39,95 | 40,22 |

Analyse des Salzes aus Flasche III

0,2651 gr. Substanz gaben:
0,0372 gr. $Cu_2S$
0,4485 gr. $BaSO_4$
0,1896 gr. $Rb_2SO_4$

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $3Rb_2S_2O_3$, $Cu_2S_2O_3$, $2H_2O$ | |
| Cu % = 11,32 | 11,21 |
| S % = 22,82 | 23,23 |
| Rb % = 45,59 | 45,77. |

Dass die Resultate der Analysen nicht immer gut mit der Berechnung übereinstimmen, ist wohl darin begründet, dass sehr schnell Zersetzung eintritt, und dass keine Reinigung des Analysenmaterials durch Umkrystallisieren möglich war.

Die gelbe Farbe dieser Salze ist auffallend und es wäre nicht ausgeschlossen, dass sie von einer Cupriverbindung herrührt. Um nun festzustellen, ob bei den Kupferdoppelthiosulfaten der Alkalien auch nur die Oxydulstufe des Kupfers vorliegt, wurden Natriumkupferthiosulfate daraufhin untersucht. Das Natriumthiosulfat gibt mit Kupfersulfat sehr leicht und schnell Doppelverbindungen von gelber und weisser Farbe, so dass bequem grössere Mengen davon dargestellt werden konnten.

In ein weites Glasrohr, in dem sich etwas konzentrierte Schwefelsäure befand, wurde ein kleines Röhrchen mit 1—1 $^1/_2$ gr. der Substanz gebracht, das Rohr ausgezogen und evacuiert, um den Luftsauerstoff zu beseitigen, der die Cuproverbindung oxydiert hätte. Darauf wurde es an der ausgezogenen Stelle zugeschmolzen, und die Substanz durch Schütteln mit der Schwefelsäure in Berührung gebracht und dadurch zersetzt. Hierauf wurde das Rohr mit der Spitze in ein Gefäss unter Ammoniak gebracht und diese abgebrochen. Das Ammoniak stieg in dem Rohr in die Höhe, und musste dort bei Gegenwart von Oxydsalz die Lösung tiefblau färben. Eine schwache Färbung trat allerdings ein, doch konnte eine geringe Oxydation auch durch den Sauerstoff der immer noch vorhandenen Luft bewirkt worden sein. Der Versuch wurde deshalb wiederholt, das Rohr zunächst noch sorgfältiger evacuiert, dann Kohlensäure hineingeleitet, und diese Operation im ganzen zwölf Mal wiederholt. Eine deutliche Blaufärbung der zersetzten Substanz durch Ammoniak war nicht wahrzunehmen; auch ein dritter Versuch hatte dasselbe Resultat. Die Alkalikupferthiosulfate enthalten also jedenfalls das Kupfer in der Oxydulstufe und die gelbe Farbe ist diesen Doppelsalzen eigentümlich.

---

### Rubidiumsilberthiosulfat.

Das Rubidiumthiosulfat zeigt ebenso wie das Kaliumsalz die Eigenschaft, Chlorsilber durchaus nicht so leicht zu lösen, wie Natrium- und Lithiumthiosulfat. Wenn frisch gefälltes AgCl zu einer konzentrierten Rubidiumthiosulfatlösung gegeben wird, so löst sich in der Kälte auch bei heftigem Umschütteln nur wenig auf, beim Erwärmen und gleichzeitigen Umschütteln tritt die Auflösung leichter ein. Als die Lösung gesättigt war, wurde vom überschüssigen Chlorsilber abfiltriert.

Im dunkeln Exsikkator über Schwefelsäure trat auch hier noch einige Male eine Trübung auf, die immer wieder durch Filtrieren beseitigt wurde. Nach mehreren Stunden begann dann das Doppelsalz anfangs in kleineren, später in etwas grösseren, schönen, seideglänzenden Nadeln zu krystallisieren, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Mutterlauge begann sich bald zu zersetzen unter Abscheidung von Schwefelsilber. Das Rubidiumsilberthiosulfat ist nicht hygroskopisch und relativ licht- und luftbeständig. Beim Erhitzen entweicht $H_2O$, $SO_2$ und Schwefelsilber scheidet sich ab. Es löst sich in kaltem Wasser schwer, beim Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich gleichfalls:

Die Analyse ergab:

0,2453 gr. Substanz lieferten:
0,0735 gr. AgCl
0,3598 gr. $BaSO_4$
0,1369 gr. $Rb_2SO_4$

| Berechnet für: $2\,Rb_2S_2O_3, Ag_2S_2O_3, 3\,H_2O$ | Gefunden: |
|---|---|
| Ag % = 22,78 | 22,55 |
| S % = 20,3 | 20,14 |
| Rb % = 36,04 | 35,71 |

---

### Rubidiumbleithiosulfat.

Bleithiosulfat löst sich beim Erwärmen in einer konzentrierten Lösung von Rubidiumthiosulfat ziemlich leicht

auf, nur muss man zu starkes Erwärmen vermeiden, weil sonst wieder Zersetzung eintritt. Da das Rubidiumbleithiosulfat in kaltem Wasser schwer löslich ist, so scheidet es sich beim Erkalten ab; die Lösung gesteht dabei zu einem Brei langer, weisser verfilzter Nadeln, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet wurden.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1300 gr. Substanz ergaben:
0,0805 gr. $Rb_2SO_4$
0,0456 gr. $PbSO_4$

| Berechnet für: $2\,Rb_2S_2O_3, PbS_2O_3, 2\,H_2O$ | Gefunden: |
|---|---|
| $Pb\,\% = 22,47$ | 22,25 |
| $Rb\,\% = 36,94$ | 36,8 |

Es entspricht demnach in seiner Zusammensetzung dem schon bekannten Kaliumbleithiosulfat. Es ist nicht hygroskopisch; wird es mit Wasser zusammengebracht, so zersetzt es sich langsam und färbt sich dabei grau. Beim Erhitzen scheidet es Bleisulfid ab, während Schwefeldioxyd entweicht. Auch in diesen Eigenschaften stimmt es mit dem von Rammelsberg beschriebenen[1]) Kaliumsalze überein.

---

## Rubidium-Magnesiumthiosulfat.

Es wurde zunächst das Magnesiumthiosulfat selbst dargestellt. In eine wässerige Suspension von feingepulvertem Magnesiumcarbonat wurde mehrere Stunden lang Schwefeldioxyd eingeleitet, bis das ganze Carbonat sich in Sulfit verwandelt hatte und in Lösung gegangen war.

Diese Reaktion wird veranschaulicht durch die Gleichung:

$$MgCO_3 + SO_2 = MgSO_3 + CO_2.$$

Darauf wurde feingepulverter Schwefel hinzugegeben und die Lösung einige Stunden damit gekocht. Es entwich

[1]) Rammelsberg, P. A. 56,310.

dabei Schwefeldioxyd, während sich am Boden Magnesiumsulfit abschied, das in $SO_2$-haltigem und kaltem Wasser leichter löslich ist als in warmem, reinem Wasser. Dann wurde abfiltriert, das Filtrat erst auf dem Wasserbade, dann durch Ausfrieren konzentriert und schliesslich im Exsiccator über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Nach längerer Zeit schieden sich Krystalle von Magnesiumthiosulfat ab, das nach Rammelsberg die Zusammensetzung

$$MgS_2O_3, 6\,H_2O$$

hat.

Zur Darstellung des Doppelsalzes wurden 1,8 gr. Magnesiumthiosulfat in möglichst wenig Wasser gelöst und dazu eine Lösung ven 2,2 gr. Rubidiumthiosulfat in wenig Wasser gegeben.

Das Lösungsgemisch wurde dann auf einer flachen Krystallisierschale im Exsiccator mit Schwefelsäure in den Eisschrank gestellt und dort, also bei niedriger Temperatur, stehen gelassen. Nach zwei Tagen schieden sich säulenförmige, kleine wasserhelle Krystalle ab, die von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und analysiert wurden.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2468 gr. Substanz gaben:
0,4328 gr. $BaSO_4$
0,0505 gr. $Mg_2P_2O_7$
0,5102 gr. Substanz gaben:
0,1050 gr. $Mg_2P_2O_7$
0,2559 gr. $Rb_2SO_4$

| Berechnet für: $Rb_2S_2O_3MgS_2O_3, 6\,H_2O$ | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $S\% = 24,27$ | 24,08 | |
| $Mg\% = 4,61$ | 4,48 | 4,50 |
| $Rb\% = 32,37$ | 32,11 | |

Das Doppelsalz ist in Wasser leicht löslich und entspricht ganz dem von Rammelsberg beschriebenen Kalium- und Ammoniummagnesiumthiosulfat.

Das Natriumthiosulfat vermag kein derartiges Doppelsalz zu bilden; bei einem diesbezüglichen Versuch schieden

sich die deutlich zu unterscheidenden Krystalle der beiden Komponenten ab.

---

## B.

## Ammoniakhaltige Kaliumsilberthiosulfate.

Schwicker beschreibt[1]) ein ammoniakhaltiges Kaliumsilberthiosulfat von der Formel:

$$K_2S_2O_3,\ Ag_2S_2O_3,\ NH_3,$$

das in glänzenden, weissen Schuppen ausfiel, wenn er eine Kaliumthiosulfatlösung mit einer ammonikalischen Sibernitratlösung im Verhältnis der einfachen Moleculargewichte mischte.

Bevor das Rubidiumthiosulfat auf sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung untersucht wurde, habe ich den Schwicker'schen Versuch mit Kaliumthiosulfat wiederholt.

1,7 gr. $AgNO_3$ wurden in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst war. Ebenso wurden 2 gr. Kaliumthiosulfat in wenig Wasser in der Kälte gelöst und die Silberlösung tropfenweise zugefügt. Schon nach wenigen Tropfen trat eine Trübung ein; es begann eine Abscheidung von Krystallen, die jedoch nicht Schuppen, sondern Nadelform zeigten. Als die ganze Silberlösung zugefügt war, wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet. Es unterschied sich, wie oben gesagt, schon äusserlich von dem Schwicker'schen Salze dadurch, dass es in glänzenden, kleinen, weissen Nadeln krystallisierte. Es ist in Wasser schwer, unter Zersetzung löslich, leichter löst es sich in heissem Ammoniak, doch scheiden sich zum Teil auch aus dieser Lösung Zersetzungsprodukte aus. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entweichen von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel und Schwefelsilber. Dass es Ammoniak enthielt, wurde dadurch nachgewiesen, dass eine Portion des Salzes in einem Fraktionierkölbchen

---

[1]) B. B. 22,1733.

mit Natronlauge gekocht und dadurch zersetzt wurde; die entweichenden Dämpfe wurden in einer Vorlage unter Nessler'schem Reagens aufgefangen. Es schied sich ein gelbbrauner Niederschlag ab, der die Anwesenheit von Ammoniak deutlich erkennen liess.

Bei einem zweiten Versuch, der in derselben Weise angestellt und bei dem dieselben Mengen verwendet wurden, schied sich beim allmählichen Zufügen der ammoniakalischen Silberlösung zur konzentrierten Kaliumthiosulfatlösung das Schwicker'sche Salz in Schuppen ab. Als die Mutterlauge hiervon einige Zeit stehen blieb, färbte sich die Flüssigkeit erst hellgelb, dann schmutzig gelb, wobei sich gleichzeitig mit schwarzem Schwefelsilber ein gelbes, krystallinisches Pulver, aber in sehr geringer Menge abschied.

Ein dritter Versuch wurde mit denselben Mengen wie zuerst gemacht. Es fiel sofort das schuppige Schwicker'sche Salz aus. Nachdem die Krystallabscheidung scheinbar beendet war, wurde die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit in ein anderes Becherglas umgegossen. Ziemlich schnell bildeten sich jetzt die glänzenden, weissen Nadeln des zweiten Salzes. Die Flüssigkeit wurde wieder vom Niederschlag getrennt und stehen gelassen. Es trat wiederum die schon beobachtete gelbe Färbung auf, bis später unter Schwarzfärbung Zersetzung eintrat und sich Silbersulfid abschied. Das noch in Lösung befindliche Salz war also zerfallen.

Bei dem vierten Versuch wurden 2 gr. Kaliumthiosulfat und 2 gr. Silbernitrat in ammonikalischer Lösung gemischt. Es schied sich zuerst das Salz in Schuppen, dann etwas von dem Nadelsalz ab, dann wurde die Farbe der Lösung ziemlich intensiv gelb. Es konnte das Auftreten eines gelben Salzes beobachtet werden, das ebenso wie das später zu beschreibende Rubidiumsalz aussah, doch war es mit gleichzeitig abgeschiedenem Schwefelsilber vermischt, von dem es nicht getrennt werden konnte. Ein fünfter Versuch wurde mit 2 gr. Kaliumthiosulfat und 1 gr. Silber-

nitrat ausgeführt. Es schied sich anfangs das Nadelsalz ab, später trat wieder Gelbfärbnng und Zersetzung ein.

Das Nadelsalz, das ich beim ersten Versnch und auch nachher noch einige Male erhielt, hatte eine andere Zusammensetznng, wie die Analyse zeigte, als das Schwicker'sche Salz.

0,1630 gr. Substanz gaben:
0,0715 gr. $AgCl$
0,0744 gr. $K_2SO_4$
0,2997 gr. Substanz gaben:
0,1303 gr. $AgCl$
0,5813 gr. $BaSO_4$
0,1365 gr. $K_2SO_4$

| Berechnet für | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $5\ K_2S_2O_3,\ 3\ Ag_2S_2O_3,\ NH_3$ | | |
| $Ag\% = 33{,}16$ | 33,02 | 32,73 |
| $S\% = 26{,}26$ | 26,63 | |
| $K\% = 20{,}05$ | 20,5 | 20,45 |

Das andere Salz war mit dem von Schwicker beschriebenen identisch und enthielt auch Ammoniak, wie analytisch festgestellt wurde.

0,4834 gr. Substanz ergaben:
0,2533 gr. $AgCl$
0,1544 gr. $K_2SO_4$
0,8281 gr. $BaSO_4$

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $K_2S_2O_3,\ Ag_2S_2O_3NH_3$ | |
| $Ag\% = 39{,}13$ | 39,44 |
| $S\% = 23{,}21$ | 23,52 |
| $K\% = 14{,}13$ | 14,34 |

---

C.

### Ammoniakhaltige Rubidiumsilberthiosulfate.

In analoger Weise wie beim Kaliumthiosulfat wurden auch die Versnche mit Rubidinmthiosulfat angestellt.

Das erste Mal wurde Silbernitrat im Ueberschuss verw3,2endet.gr. Rubidiumthiosulfat, in kaltem Wasser ge-

löst, wurden ebenfalls tropfenweise mit einer ammoniakalischen Lösung von 2,1 gr. Silbernitrat versetzt. Es schied sich jedoch nicht, wie erwartet ein weisses Salz aus, das vielleicht einem der Kaliumsalze entsprochen hätte, sondern es trat eine gelbe Färbung ein, die durch Filtrieren beseitigt wurde. Die Lösung blieb einige Zeit farblos und klar, keine Spur von Krystallabscheidung war zu bemerken. Sie wurde in einer Krystallisierschale über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen war sie intensiv gelb gefärbt und roch noch deutlich nach Ammoniak. An der Wand der Schale hatte sich ein gelber, krystallinischer Ueberzug gebildet, der dort, wo er infolge Verdunstens der Lösung mit Luft in Berührung gekommen war, sich schwarz gefärbt hatte. In der Flüssigkeit schwammen schön goldgelbe Kryställchen, die unter dem Mikroskop sechseckigen Querschnitt und Säulenform zeigten. Das Salz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet. Es ist nicht hygroskopisch, aber unbeständig; es färbt sich an der Luft und auch im geschlossenen Gefäss, sowohl an der Luft, wie auch im Dunkeln, und wird zuletzt ganz schwarz. Es verhält sich darin ähnlich wie die Kupferdoppelsalze von gelber Farbe. In kaltem Wasser ist es gar nicht, in warmem Wasser leichter, aber unter Zersetzung löslich, in Ammoniak löst es sich ziemlich leicht mit gelber Farbe auf, doch scheiden sich beim Verdunsten nur wieder Zersetzungsprodukte ab. Aus der Mutterlauge konnte der Körper nicht mehr erhalten werden, da sie sich schnell schwärzte und Schwefelsilber abschied.

Bei einem zweiten Versuch wurden molekulare Mengen, nämlich 3,2 gr. Rubidiumthiosulfat und 1,7 gr. Silbernitrat angewendet. Es trat wieder aufangs eine gelbe Trübung auf; nachdem die Lösung durch Filtrieren klar erhalten worden war, schieden sich diesmal aus dem Filtrat kleine, weisse Nadeln ab, jedoch in so geringer Menge, dass sie zur Analyse nicht ausreichten. Nachher wurde die Farbe der Lösung wieder gelb und nach einiger Zeit bildete sich wieder das gelbe Salz, diesmal von etwas hellerer Farbe. Bei einem anderen Versuch wurden

$2 \text{ Mol } AgNO_3$ auf
$1 \text{ Mol } Rb_2S_2O_3$
genommen, doch wurde damit gar kein Resultat erzielt, da sich die Lösung völlig zersetzte.

Ein vierter, der auf genau dieselbe Weise wie der erste angestellt wurde, lieferte auch dasselbe Ergebnis.

Die Untersuchungen mussten dann wegen der Sommerferien auf mehrere Wochen unterbrochen werden und konnten erst im Oktober fortgesetzt werden. Ob nun das Rubidiumthiosulfat sich während dieser Zeit etwas zersetzt hatte, oder ob die Temperatur Einfluss auf die Versuche hatte, jedenfalls waren die Resultate nun etwas andere.

Als nämlich mit denselben Mengen, also mit Silbernitrat im Ueberschuss und auch sonst in derselben Weise wie beim ersfen Versuch gearbeitet wurde, entstand bald ein weisser, feinverteilter etwas schleimiger Niederschlag, der auf dem Filter schnell gelb und dann schwarz wurde. Das Filtrieren musste mehrere Male wiederholt werden, ehe eine klare Lösung erhalten wurde. Nach längerem Stehen schieden sich dann die gelben Krystalle in geringer Menge aus. Dann wurden wieder Rubidiumthiosulfat und Silbernitrat in molekularen Mengen angewendet, es entstand derselbe eigentümliche Niederschlag. Es wurde jetzt auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, Lösung und Niederschlag färbten sich gelb, letzterer wurde abfiltriert und das Filtrat stehen gelassen; nach längerer Zeit hatten sich schuppige Krystalle abgeschieden, die, wie die Analyse zeigte, dem Schwicker'schen Salze analog zusammengesetzt waren.

Schliesslich wurde dann Rubidiumthiosulfat noch einmal mit Silbernitrat im Ueberschuss behandelt, in Gegenwart von sehr viel Ammoniak. Der entstehende Niederschlag löst sich anfangs beim Umschütteln auf, später nicht mehr. Das Filtrat wurde in einer Krystallisierschale stehen gelassen, es färbte sich gelb und schied nach einiger Zeit wieder das gelbe Salz ab.

Dem gelben Rubidiumsilberthiosulfat wird am besten die Formel:

$3Rb_2S_2O_3, 4Ag_2S_2O_3, NH_3$ gegeben.

0,2736 gr. Substanz gaben:
0,1450 gr. AgCl
0,4318 gr. $BaSO_4$
0,0993 gr. $Rb_2SO_4$

0,2679 gr. Substanz gaben:
0,1435 gr. AgCl
0,4199 gr. $BaSO_4$
0,0982 gr. $Rb_2SO_4$

0,2746 gr. Substanz gaben:
0,1432 gr. AgCl
0,4338 gr. $BaSO_4$
0,1257 gr. $Rb_2SO_4$

0,1869 gr. Substanz gaben:
0,0986 gr. AgCl
0,2819 gr. $BaSO_4$
0,0694 gr. $Rb_2SO_4$

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| Ag% = 39,62 | 39,9; | 40,32 |
| | 39,25; | 39,71 |
| S% = 20,59 | 20,77; | 21,52 |
| | 21,69; | 20,71 |
| Rb% = 23,51 | 23,23; | 23,46 |
| | 29,29(?) | 23,76 |

Wenn die Resultate mit der Berechnung und unter sich teilweise nicht besonders übereinstimmen, so muss man erstens die leichte Zersetzlichkeit des Analysenmaterials, die geringe Substanzmenge, bei der auch kleine Analysenfehler schwer ins Gewicht fallen und endlich die Unmöglichkeit, die Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen, in Betracht ziehen. Diese Gründe und ferner das hohe Molekulargewicht, das der Körper nach der oben aufgestellten Formel haben muss, liessen mich auch auf eine Bestimmung des Ammoniakgehaltes verzichten.

Das Molekulargewicht des Körpers mit 1 Molekül $NH_3$ berechnet ist 2177,8, mit 2 Molekülen $NH_3$ 2194,8, aus ihm berechnet sich der Gehalt der einzelnen Bestandteile auf

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 23,51 % Rb. | 20,59 % S. | 39,62 % Ag. bezw. |
| | 23,35 % „ | 20,45 % „ | 39,34 % „ |
| Diff. | 0,15 %. | 0,14 %. | 0,28 %. |

Das sind Differenzen die innerhalb der Fehlergrenzen einer Analyse liegen. Dass aber Ammoniak vorhanden war, war durch Kochen der Substanz mit Natronlauge nachgewiesen worden, indem die entweichenden Dämpfe in Nesslerschem Reagens einen gelbbraunen Niederschlag hervorriefen.

Die Analyse des weissen Salzes, das bei einem der Versuche in schuppigen Krystallen erhalten worden war, ergab folgendes Resultat.

0,2466 gr. Substanz ergaben:
0,1124 gr. $AgCl$
0,3689 gr. $BaSO_4$
0,1038 gr. $Rb_2SO_4$

| Berechnet für: $Rb_2S_2O_3$, $Ag_2S_2O_3$, $NH_3$ | Gefunden: |
|---|---|
| Ag % = 34,38 | 34,3 |
| S % = 20,42 | 20,55 |
| Rb % = 27,20 | 26,94 |

Wie schon erwähnt, zersetzte sich das gelbe Salz, es wurde schwarz und sah nach einiger Zeit ähnlich wie Metallfeile aus. Unter dem Mikroskop konnte man die ursprüngliche Krystallform noch erkennen, doch war der Krystallkörper mit einem schwarzen Ueberzug bedeckt. Dieses Zersetzungsprodukt, das längere Zeit an der Luft gelegen hatte, wurde auch untersucht. Es wurde mit Wasser ausgelaugt, um den alkalischen Bestandteil zu entfernen, mit Salzsäure behandelt, um unverändertes Thiosulfat zu zerstören, dann mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Wasser gewaschen, getrocknet und eine gewogene Menge des

4*

dabei erhaltenen Rückstandes durch Glühen im Wasserstoffstrom reduziert. Im Tiegel blieb reines krystallisiertes Silber von weisser Farbe zurück. Der Versuch wurde wiederholt, doch beide Male blieb der dabei gefundene Gehalt an Silber (77,7 bezw. 80,6 %) hinter der für reines $Ag_2S$ berechneten Prozentzahl 87,1 %, zurück.

Das Sulfid musste sich also beim Liegen an der Luft teilweise zu Sulfat oxydiert haben. Ein entsprechendes Resultat zeitigte ein dritter Versuch, bei dem das Verhältnis von Ag zu S bestimmt wurde. Es wurde nach der Analyse kleiner gefunden, als es sich für $Ag_2S$ berechnet.

---

IV.

A.

## Darstellung des Caesiumthiosulfates und seiner Doppelsalze mit einigen Schwer- und Leichtmetallen.

Das Caesiumthiosulfat wurde auf dieselbe Weise gewonnen wie die Thiosulfate des Rubidiums und Lithiums.

25 gr. Caesiumcarbonat und 42 gr. Baryumthiosulfat wurden gemischt und 1½ Tage lang mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat alsdann Umsetzung ein nach der Gleichung:

$$Cs_2CO_3 + BaS_2O_3 = Cs_2S_2O_3 + BaCO_3.$$

Das gebildete Baryumcarbonat wurde abfiltriert, mehrmals mit warmem Wasser ausgelaugt, und das Filtrat zunächst auf dem Wasserbade eingeengt und durch Ausfrieren weiter konzentriert. Nachdem die Lösung nur noch etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens hatte, wurde sie in den Exsikkator über Phosphorpentoxyd gestellt. Schon beim Eindampfen hatten sich Krystalle abgeschieden, die auch jetzt beim weiteren Konzentrieren auftraten. Sie waren nadelförmig, in Wasser unlöslich, gaben die Flammenreaktion auf Baryum und schieden sowohl beim Erhitzen, wie beim Behandeln mit Säuren Schwefel ab. Da ihre Krystallform von der gewöhnlichen des Baryumthiosulfats sich unterschied,

so konnten sie möglicherweise eine Doppelverbindung der Thiosulfate des Caesiums und Baryums darstellen. Sie wurden zunächst mit rauchender Salpetersäure behandelt, wobei sie in eine eigentümliche gelatinöse Masse übergingen und zur weiteren Oxydation mit Brom erwärmt. Dabei zerfielen sie schliesslich in ein weisses Pulver, das jetzt weiter mit Schwefelsäure erhitzt und dann abfiltriert wurde. Es zeigte deutlich die grüne Flammenfärbung des Baryums, während im Filtrat nur Schwefelsäure beim Eindampfen zurückblieb und sich Caesium durchaus nicht nachweisen liess.

In der Lösung des Caesiumthiosulfats schieden sich nach mehrtägigem Stehen kleine undeutliche Krystalle ab, die abgesaugt, mit Alkohol und Aether getrocknet und analysiert wurden. Sie waren augenscheinlich schon etwas verwittert, da die gefundenen Prozentzahlen für $Cs_2S_2O_3$, $2\,H_2O$ zu hoch gefunden wurden. Bei den letzten Analysen, die bei einer zweiten Darstellung des Caesiumthiosulfates mit besser krystallysiertem und nicht verwittertem Material unternommen wurden, zeigte sich befriedigende Uebereinstimmung mit den berechneten Werten.

Folgendes sind die Analysenresultate:

0,3211 gr. Substanz ergaben:
0,3699 gr. $BaSO_4$

0,1930 gr. Substanz ergaben:
0,2145 gr. $BaSO_4$
0,1690 gr. $Cs_2SO_4$

0,1951 gr. Substanz ergaben:
0,1711 gr. $Cs_2SO_4$

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $Cs_2S_2O_3$, $2\,H_2O$ | | |
| $Cs\% = 64{,}25$ | 64,36 | 64,44 |
| $S\% = 15{,}49$ | 15,82 | 15,28 |

Aus der Mutterlauge des Thiosulfates erhielt ich einmal lauggestreckte grosse Krystalle, die ebenso wie die kleinen sehr hygroskopisch sind und im Exsikkator über Schwefel-

säure verwittern. Es war leider nicht möglich, sie krystallographisch zu bestimmen, da sie an der Luft zu schnell Wasser anzogen.

Auffallend war es, dass beim Hinzufügen von verdünnter Säure zu einer ziemlich konzentrierten Lösung von Caesiumthiosulfat einige Zeit verstreicht, wenigstens einige Sekunden, bis die Schwefelabscheidung sichtbar wird, während sie beim Lithiumthiosulfat fast augenblicklich eintritt; bei verdünnten Lösungen dauert es sogar oft Minuten bis man die Schwefelabscheidung erkennen kann.

Das Rubidiumthiosulfat steht in dieser Beziehung zwischen den beiden anderen, und ganz analog verhalten sich auch die Doppelsalze.

Wird Jod zu einer Lösung von Caesiumthiosulfat gebracht, so gebraucht es noch viel längere Zeit zur Lösung als beim Rubidiumthiosulfat; erst nachdem genügend Caesiumjodid gebildet ist, wird es schneller aufgenommen. Es dauerte geraume Zeit, bis sich aus der Lösung Krystalle abschieden, ausserdem trat teilweise Zersetzung unter Bildung anderer Polythionate und Abscheiduug von Schwefel ein, doch war es gelungen, eine zur Analyse genügende Menge von Tetrathionat zu erhalten.

0,1789 gr. Substanz ergaben:
0,1308 gr. $Cs_2SO_4$

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $Cs_2S_4O_6$ | |
| $Cs\,^0/_0 = 54{,}25$ | 53,73 |

---

### Caesiumkupferthiosulfat.

Es wurde ganz analog wie bei der Darstellung der Rubidiumsalze verfahren. Eine Caesiumthiosulfatlösung von bekanntem Gehalt wurde wieder in drei Stöpselflaschen verteilt, und mit Kupfersnlfatlösung von bekanntem Gehalt, die aus einer Bürette zugelassen wurde, so vermischt, dass das Caesiumthiosulfat in den einzelnen Flaschen im Verhältnis des einfachen, doppelten und dreifachen Molecular-

gewichte zum einfachen Moleculargewichte des Kupfersulfates stand.

Es traten wieder die Farbenumschläge der blauen Kupferlösung in grün, gelb und farblos ein, doch schieden sich diesmal nicht verschieden zusammengesetzte Salze, sondern nur ein einziges von gelber Farbe aus. Am schönsten wurde es aus der Flasche mit dem Verhältnis

$$3\ Cs_2S_2O_3 : 1\ CuSO_4$$

in deutlichen, gelben Kryställchen erhalten. Die anderen hatten sich, zur Zeit als die Analysen gemacht wurden, bereits leicht braun gefärbt. Das Caesiumkupferthiosulfat ist auch in Wasser nur unter Zersetzung leicht löslich und verhält sich im übrigen wie die gelben Rubidiumsalze.

Die Analyse ergab:

I. 0,2400 gr. Substanz gaben:
0,0598 gr. $Cu_2S$
0,3537 gr. $BaSO_4$
0,1345 gr. $Cs_2SO_4$

II. 0,3064 gr. Substanz lieferten:
0,4171 gr. $BaSO_4$
0,1711 gr. $Cs_2SO_4$
0,0765 gr. $Cu_2S$

III. 0,2026 gr. Substanz lieferten:
0,0498 gr. $Cu_2S$
0,2881 gr. $BaSO_4$
0,1112 gr. $Cs_2SO_4$.

| Berechnet für: $Cs_2S_2O_3$, $Cu_2S_2O_3$, $2H_2O$ | Gefunden: |
|---|---|
| Cu % = 19,47 | 19,9; 19,94; 19,63 % |
| S % = 19,63 | 20,2; 18,7; 19,53 % |
| Cs % = 40,72 | 41,18; 41,03; 40,33 % |

### Caesiumbleithiosulfat.

Das Caesumthiobleisulfat verhält sich dem Bleithiosulfat gegenüber etwas anders wie Rubidium- und Kaliumthiosulfat. In eine konzentrierte Lösung von Caesiumthiosulfat wurde Bleithiosulfat eingetragen und unter Erwärmen und Schütteln gelöst. Als nichts mehr in Lösung ging, wurde noch warm in ein kleines Becherglas filtriert. Beim Erkalten schieden sich nun aus dem Filtrat schöne, kleine, glänzende, weisse Nädelchen ab, die infolge ihrer Schwere schnell zu Boden sanken. Bei dem entsprechenden Versuch mit Rubidium gestand die Lösnng schnell zu einem Brei anders aussehender Krystallnadeln, die auch eine andere Znsammensetzung hatten. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und mit Alkohol und Aether getrocknet. Das Salz ist nicht hygroskopisch und licht- nnd luftbeständig. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$Cs_2S_2O_3,\ PbS_2O_3,\ 2H_2O.$$

Die einfache Formel spricht wieder dafür, dass ein echtes Doppelsalz vorliegt.

0,2621 gr. Substanz ergaben:
0,1085 gr. $PbSO_4$
0,1298 gr. $Cs_2SO_4$

| Berechnet für: $Cs_2S_2O_3,\ PbS_2O_3,\ 2H_2O$ | Gefunnen: |
|---|---|
| Pb % = 28,23 | 28,27 |
| Cs % = 36,3 | 36,39 |

Aus der Mutterlauge dieses Salzes, die an der Luft stehen gelassen wnrde, schieden sich nach einigen Tagen kleine, schön ausgebildete Krystalle von ganz anderem Habitns aus, deren Krystallflächen, wenigstens in der Mutterlauge, teilweise in den Regenbogenfarben schillerten. • Auch sie sind hygroskopisch und licht- und luftbeständig.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

0,2614 gr. Substanz lieferten:
0,4145 gr. $PbSO_4$

0,1507 gr. Substanz ergaben:
0,0404 gr. $PbSO_4$
0,0961 gr. $Cs_2SO_4$

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $2Cs_2S_2O_3$, $PbS_2O_3$, $3H_2O$ | |
| Pb % = 18,33 | 18,32 |
| S % = 17,04 | 16,78 |
| Cs % = 47,12 | 46,86 |

Hiernach wäre die Zusammensetzung eine ähnliche wie beim Rubidium- und Kaliumbleithiosulfat.

---

### Caesiumsilberthiosulfat.

Wie alle Alkalithiosulfate löst auch Caesiumthiosulfat Chlorsilber auf, aber noch schwieriger und noch langsamer als Kalium oder Rubidiumthiosulfat. Es musste längere Zeit erwärmt und fortgesetzt geschüttelt werden, ehe von dem frisch gefällten Chlorsilber ein merklicher Teil in Lösung gegangen war. Als sich eine weisse Trübung bildete, wurde schnell abfiltriert und das Filtrat in den dunkeln Exsikkator über Schwefelsäure zum Auskrystallisieren gestellt. In kürzerer Zeit als beim Rubidiumsilberthiosulfat schieden sich hier anfangs kleinere, später grössere seidenglänzende Nädelchen aus, die ganz aussahen wie die des Rubidiumsalzes. Sie wurden von der Mutterlauge, aus der sich später noch etwas von demselben Salz ausschied, getrennt, getrocknet und analysiert.

Die Analyse ergab:

0,2423 gr. Substanz lieferten:
0,0616 gr. Ag.Cl
0,2926 gr. $BaSO_4$
0,1532 gr. $Cs_2SO_4$

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $2Cs_2S_2O_3$, $Ag_2S_2O_3$, $3H_2O$ | |
| Ag % = 18,97 | 19,14 |
| S % = 16,9 | 16,58 |
| Cs % = 46,75 | 46,46 |

Es hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie das Rubidiumsalz. Ebenso wie dieses wird es nicht feucht an der Luft, ist licht- und luftbeständig und zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

---

### Caesium-Magnesiumthiosulfat.

Das Doppelsalz wurde auf dieselbe Weise wie beim Rubidiumthiosulfat dargestellt.

1,1 gr. Magnesiumthiosulfat und 2,5 gr. Caesiumthiosulfat wurden in konzentrierten Lösungen vermischt und in einer flachen Schale im Exsiccator über Schwefelsäure bei niedriger Temperatur stehen gelassen. Nach zwei Tagen schieden sich auch hier kleine Kryställchen des Doppelsalzes aus, die abgepresst, getrocknet und analysiert werden.

0,2532 gr. Substanz ergaben:
0,3747 gr. $BaSO_4$
0,0450 gr. $Mg_2P_2O_7$

0,5098 gr. Substanz ergaben:
0,0879 gr. $Mg_2P_2O_7$
0,2495 gr. $Cs_2SO_4$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| $Cs_2S_2O_3, MgS_2O_3, 6H_2O$ | |
| $S\% = 20,59.$ | 20,32. |
| $Mg\% = 3,91.$ | 3,87; 3,71 |
| $Cs\% = 42,71.$ | 42,45. |

Auch das Caesiumsalz entspricht also in seiner Zusammensetzung dem Rubidium-, Kalium- und Ammoniumsalz und zeigt auch die gleichen Eigenschaften.

---

## B.

## Ammoniakhaltige Caesium-Silberthiosulfate.

Es wurde ferner auch versucht, ammoniakhaltige Caesiumsilbersalze darzustellen, aber nicht mit demselben Erfolg.

Die Salze entstanden wohl, doch bildete sich immer ein Gemisch von gelben und weissen Körpern, die sich nicht trennen liessen.

Das erste Mal, als der Versuch mit nur geringen Mengen Caesium und Silbersalz gemacht wurde, konnte deutlich das gelbe Salz erhalten werden, aber nur in einer für die Analyse nicht ausreichenden Menge und neben einem weissen Körper, der nicht einheitlich zu sein schien.

Da bei diesem Versuch nur geringe Mengen in Anwendung gekommen waren und demgemäss auch die neuen Salze sich nur in kleinen Quantitäten bilden konnten, so wurde er noch einmal wiederholt. Diesmal wurden $5^1/_2$ gr. Caesiumthiosulfat in Wasser gelöst, ebenso 2,5 gr. Silbernitrat und zu der letzten Lösung reichlich Ammoniak zugesetzt. Dann wurde sie tropfenweise zu der ersten zugegeben. Es bildete sich wieder ein feinverteilter, weisser Niederschlag, wie er auch bei den entsprechenden Versuchen beim Rubidiumthiosulfat zuletzt beobachtet worden war, der sich anfangs wohl im überschüssigen Thiosulfat auflöste, später aber nicht mehr.

Infolge fortwährenden Umrührens ballten sich Flocken zusammen, die langsam zu Boden fielen. Als die Ausscheidung beendet war, wurde der Niederschlag abfiltriert; er bestand, wie sich unter dem Mikroskop erkennen liess, aus winzig kleinen, weissen Nädelchen, die aber nach wenigen Minuten schon gelb, dann braun und endlich schwarz wurden, sodass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte. Das Filtrat wurde in einer Krystallisierschale stehen gelassen; es blieb zunächst klar und farblos, nach einiger Zeit begann eine Ausscheidung kleiner weisser Krystallnadeln. Gleichzeitig mit dieser Ausscheidung färbte sich die Lösung aber gelb und es fiel auch ein gelbes Salz nieder, sodass sich nach einiger Zeit am Boden der Schale ein inniges Gemisch zweier Salze befand, die sich nicht trennen liessen. Es wurde wohl versucht, sie durch eine fractionierte Krystallisation zu scheiden, aber vergeblich. Das Salzgemisch löste sich sowohl in kaltem, wie in warmem Ammoniak auf, doch beim Erkalten und Verdunsten der Lösung schieden sich Zersetzungsprodukte ab.

Eine Analyse wurde sowohl von diesem Salzgemisch wie von dem bei dem ersten Versuch erhaltenen Körper gemacht, nm vielleicht einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung zn gewinnen, aber ohne Erfolg; ans den gefundenen Procentzahlen liess sich keine Formel aufstellen.

---

### Versuch, Goldkaliumthiosulfat darzustellen.

In der Litteratur sind beschrieben Aurothiosulfat[1]), $Au_2 S_2 O_3$, $3 H_2 O_3$, $H_2 O$ und Auronatriumthiosnlfat[2]).

Es wurde nnn versucht, zunächst anch ein Doppelsalz mit Kaliumthiosulfat darzustellen, aher mit negativem Resultate. Ans einer gewogenen Menge Gold wurde durch Eindampfen mit Königswasser Goldchlorwasserstoffsäure dargestellt, nnd der Lösung eines Teiles davon die berechnete Menge Chlorkalium zugefügt und eingedampft. Es schieden sich beim Erkalten einer solchen conc. Lösung, grosse, sänlenförmige Krystalle von goldchlorwasserstoffsaurem Kalium aus, wie sie in den Lehrbüchern beschrieben werden. Um jedoch das Kalinmgoldchlorid frei von überschüssiger Säure zu erhalten, wurde seine Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand unter Umrühren erwärmt, bis alle Säure entwichen war. Zu einer Lösung dieses wasserfreien Salzes wurde nun Kaliumthiosulfatlösnng zugefügt. Geschieht dies tropfenweise in der Kälte, und sind die Lösungen nicht konzentriert, so wird die gelbe Goldsalzlösung entfärbt und bleibt klar. Bei konzentrierten Lösungen und in der Wärme scheidet sich Schwefelgold ab. Die Lösung wurde nnn zunächst im Exsikkator über Schwefelsäure, und dann durch Ausfrieren weiter konzentriert. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde in den Exsikkator über Schwefelsäure gestellt; der erste weisse Körper, der sich ausschied, enthielt kein Gold, sondern war Chlorkalium. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich feine

---

[1]) Fordos u. Gélis, A. c. (3) 13, 394. A. 56, 252; Fehling, Handwörterbuch d. Ch. III.'491.

[2]) Fordos n. Gélis, l. c. Johum, Inaug, Diss. Berlin 1885.

nadelförmige Krystalle gebildet, die analysiert wurden. Sie enthielten Gold, aber in so geringem Masse (die Analysen ergaben 4,95% und 5,3% Au), dass eine Formel für ein Golddoppelthiosulfat nicht aufgestellt werden konnte. Die Alkalibestimmungen dagegen stimmten angenähert auf Kaliumthiosulfat. Diese Versuche wurden deshalb aufgegeben.

---

### Goldchlorwasserstoffsaures Lithium.

Gelegentlich obiger Versuche fand ich, dass weder in Ladenburgs Handwörterbuch noch in Dammers Handbuch das goldchlorwasserstoffsaure Lithium angeführt ist. Da mir Goldchlorwasserstoffsäure und Chlorlithium zur Verfügung standen, habe ich es dargestellt. Zu einer bekannten Menge $AuCl_4H$ fügte ich die berechnete Menge LiCl zu und dampfte auf dem Wasserbade ein. Da sich trotz des sehr geringen Volumens der Lösung keine Salzabscheidung zeigte, liess ich sie erkalten, in der Erwartung, dass dann Krystallisation eintreten würde. In der Tat begannen bald Krystalle anzuschiessen und die Flüssigkeit erstarrte zu einem Brei; als das Salz aber nur wenige Minuten stehen gelassen wurde, hatte es schon wieder Wasser aus der Luft angezogen und war in Lösung gegangen. Diese wurde daher nochmals zur Krystallisation gebracht und dann das Salz schnell abgesaugt, Es wurde dann einige Stunden in den Exsikkator über Schwefelsäure gestellt. In diesem befand sich noch eine bereits stark konzentrierte Lösung eines anderen Salzes, die nur noch sehr wenig Flüssigkeit enthielt, aber diese genügte, dass das Goldchlorlithium auch hier zerfloss, ein Beweis, wie energisch es Wasser anzieht. Es gelang schliesslich, es durch Abpressen und Trocknen auf Tonscherben im Exsikkator von Feuchtigkeit zu befreien. Es krystallisiert in schönen, dunkelgoldgelben Krystallnadeln und löst sich auch in Alkohol und Aether leicht auf.

Die Analysen ergaben:

0,2382 gr. Substanz ergaben:
0,1202 gr. Au.
0,0371 gr. $Li_2SO_4$.

0,2433 gr. Substanz ergaben:
0,1231 gr. Au.
0,0345 gr. $Li_2SO_4$

0,2661 gr. Substanz ergab. 0,0303 gr. $H_2O$

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $Au\,Cl_4Li, 2^1/_2\,H_2O$ | |
| Au% = 50,44. | 50,46; 50,39. |
| Li% = 1,798. | 1,99; 1,80. |
| $H_2O$% = 11,51. | 11,39%. |

---

## Lebenslauf.

Ich Hans, Erich, Waldemar Eggeling wurde am 24. Nov. 1882 als Sohn des Schauspielers Arthur Eggeling und seiner Gattin Emmy, geb. Wyczomierski in Breslau geboren. Ostern 1889 trat ich in die 3. Vorschulklasse des Realgymnasiums am Zwinger ein, das ich Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich an der hiesigen Universität dem Studium der Naturwissenschaften, speziell dem der Chemie zu widmen. Am 20. Mai 1903 und 28. April 1904 bestand ich das Verbandsexamen und am 2. März 1906 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Ahrens, Baumgartner, Freudenthal, Herz, Hintze, Ladenburg, Lummer, Meyer, Neumann, Riesenfeld, Sachs, Stern, Schäfer, Volz.

Ihnen allen sage ich meinen herzlichsten Dank.



## Thesen.

1) Im Cineol und im Calameon ist das Sauerstoffatom mit je einer Affinität an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden.

2) Die Färbung des sogenannten blauen Steinsalzes ist zurückzuführen auf metallisches Natrium.

3) Die reguläre Natur des Eisennickelkieses ist noch nicht mit Sicherheit erwiesen.